

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79100702.4

(51) Int. Cl. 2: **B 01 J 35/02, C 07 C 67/05,**
C 07 C 69/15

(22) Anmeldetag: 08.03.79

(30) Priorität: 15.03.78 DE 2811115

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.09.79
Patentblatt 79/19

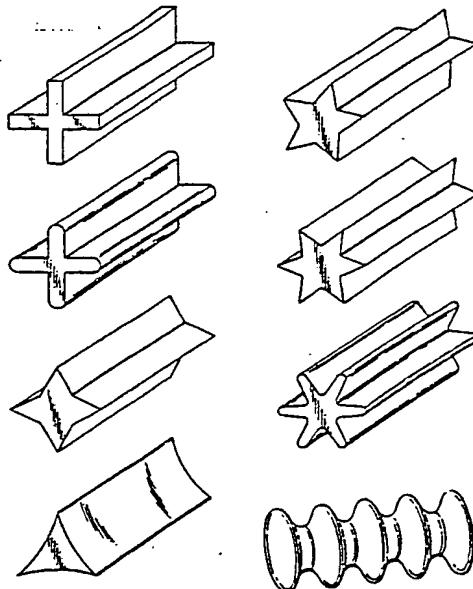
(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Wunder, Friedrich, Dr., Jahnstrasse 46,
D-6093 Flörsheim am Main (DE)
Erfinder: Quadflieg, Therese, Dr., Mainblick 14, D-6233
Kalkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Roscher, Günter, Dr., Altkönigstrasse 7,
D-6233 Kalkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Heck, Günther, Dipl.-Ing., Buchenweg 1,
D-6200 Wiesbaden (DE)

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 03.10.79 Patentblatt 79/20

(54) **Träger-Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff in der Gasphase.**

(57) Die Träger enthalten übliche aktive Komponenten, nämlich Edelmetalle der 8. Nebengruppe oder deren Verbindungen, sowie als Aktivatoren Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen oder Cadmiumverbindungen. Auch die Träger bestehen aus üblichen Materialien, wie Kieselsäure. Neu ist die Form der Trägerteilchen: es sind Strangabschnitte mit sternförmigem Querschnitt (Fig. 1-7) oder gerippte Stränge (Fig. 8). Relativ zum Schüttgewicht und damit relativ zur eingesetzten Edelmetallmenge wird eine wesentlich höhere Raum-Zeit-Leistung erzielt als mit Trägerteilchen von konventioneller Form.



A3

EP 0 004 079



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?) |
|------------------------|--|-------------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| | <p><u>DE - B - 1 277 249 (KNAPSACK)</u> * Patentanspruch 1; Beispiel 1 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 544 185 (BASF)</u> * Figuren 1-3; Patentanspruch 3; Seite 8 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 2 644 800 (MOTTERN et al.)</u> * Figur 1; Patentanspruch 1 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 764 565 (JACOBS et al.)</u> * Patentansprüche 1,4,5; Figuren 2,3 *</p> <p>-----</p> | 1,3 1,2 1 | B 01 J 35/02 C 07 C 67/05 69/15 |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.?) |
| | | | B 01 J 35/02 C 07 C 67/05 69/15 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 12-06-1979 | MICHIELS | |



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 004 079
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79100702.4

51 Int. Cl.²: B 01 J 35/02
C 07 C 67/05, C 07 C 69/15

22 Anmeldetag: 08.03.79

30 Priorität: 15.03.78 DE 2811115

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.79 Patentblatt 79/19

50 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/ Main 90 (DE)

72 Erfinder: Wunder, Friedrich, Dr.
Jahnstrasse 48
D-6233 Flörsheim am Main (DE)

72 Erfinder: Quadflieg, Therese, Dr.
Mainblick 14
D-6233 Kalkheim (Taunus) (DE)

72 Erfinder: Rooscher, Günter, Dr.
Aktienstrasse 7
D-6233 Kalkheim (Taunus) (DE)

72 Erfinder: Heck, Günther, Dipl.-Ing.
Buchenweg 1
D-6200 Wiesbaden (DE)

54 Träger-Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat aus Ethylen, Essigsaure und Sauerstoff in der Gasphase.

57 Die Träger enthalten übliche aktive Komponenten, nämlich Edelmetalle der 8. Nebengruppe oder deren Verbindungen, sowie als Aktivatoren Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen oder Cadmiumverbindungen. Auch die Träger bestehen aus üblichen Materialien, wie Kieselsgeschiebe. Neu ist die Form der Trägerteilchen: es sind Stangenbeschläfte mit sternförmigem Querschnitt (Figur 1-7) oder gerippte Stangen (Figur 8). Relativ zum Schüttgewicht und damit relativ zur eingesetzten Edelmetallmenge wird eine wesentlich höhere Raum-Zeit-Leistung erzielt als mit Trägerteilchen von konventioneller Form.

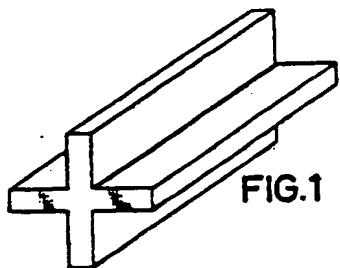


FIG.1

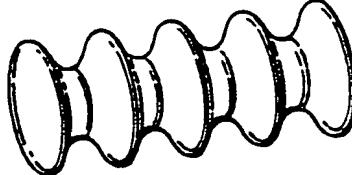


FIG.8

EP 0 004 079 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/F 050 Dr. MA/Rp

Träger-Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat aus
Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff in der Gasphase.

Es ist bekannt, daß man Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff in der Gasphase zu Vinylacetat umsetzen kann. Geeignete Katalysatoren enthalten einen Edelmetallanteil und einen Aktivatoranteil. Der Edelmetallanteil besteht aus Edelmetallen der 8. Nebengruppe des Periodensystems und/oder deren Verbindungen; zusätzlich können noch Elemente der 1. Nebengruppe und/oder deren Verbindungen anwesend sein. Der Aktivatoranteil besteht aus Verbindungen von Elementen der 1. Hauptgruppe und/oder der 2. Hauptgruppe und/oder Cadmium. Bevorzugt ist Palladium als Element der 8. Nebengruppe, Gold als Element der 1. Nebengruppe, Kalium als Element der 1. Hauptgruppe. Diese aktiven Komponenten werden auf Träger in feiner Verteilung aufgebracht, wobei als Trägermaterial im allgemeinen Kieselsäure oder Aluminiumoxid verwendet wird. Jedoch müssen zum Erreichen von sehr hohen Raum-Zeit Leistungen die Träger-Katalysatoren einen relativ hohen Gehalt an Palladium und

gegebenenfalls zusätzlich Gold haben, was einen erheblichen wirtschaftlichen Aufwand bedeutet. Mit Katalysatoren, bei denen nur die äußere Schicht des Trägers mit den aktiven Komponenten imprägniert ist, lassen sich im allgemeinen 5 keine höheren Raum-Zeit-Leistungen als 300 - 500 g Vinylacetat je Liter Katalysator und Stunde erreichen. Mit Katalysatoren, bei denen das gesamte Trägermaterial imprägniert ist, werden Raum-Zeit-Leistungen von 1000 - 1200 g/lh erreicht, wobei jedoch ein höherer Edelmetall-Einsatz 10 notwendig ist. Bei dem in vielen Anlagen großtechnisch aus-geübten Verfahren würde ein Katalysator, der mit geringerem Edelmetall-Einsatz gleiche oder größere Raum-Zeit-Leistungen erbringt, einen großen wirtschaftlichen Vorteil bedeu-ten.

15

Es wurde nun ein Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen gefunden, der Edelmetalle der 8. Nebengruppe und/oder deren Verbindungen, sowie gegebenenfalls zusätzlich Gold und/oder Goldverbindungen, sowie als Aktivatoren Alkaliverbindungen und/oder Erdalkaliverbindungen und/oder Cadmiumverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Strangabschnitten mit sternförmigem Querschnitt 20 25 oder gerippten Strängen besteht. Vorzugsweise verwendet man Strangabschnitte mit sternförmigem Querschnitt.

Im allgemeinen werden in der Katalyse Träger eingesetzt, die aus Teilchen mit großen äußeren Oberflächen bestehen, 30 wie z.B. Kugeln mit rauher Oberfläche, Kugeln mit aufgesinterten Partikeln, Stränge, Zylinder, Tabletten und Raschigringe. Hierbei wird häufig eine Leistungssteigerung der Katalysatoren gegenüber der reinen Kugelform beobachtet, die bei Raschigringen bis zu 20 % erreichen kann. Es war 35 daher zu erwarten, daß auch bei der Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff zu Vinylacetat durch Verwendung von Trägerteilchen mit größerer äußerer Oberfläche, wie

z.B. Raschigringen, eine Leistungssteigerung eintritt. Bei entsprechenden Versuchen (Vergleichsbeispiele 1 bis 4) zeigte sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Bei Verwendung von Raschigringen trat gegenüber kugelförmigen Träger-
5 teilchen eine Leistungsminderung ein; bei Zylinder-Strängen und Tabletten konnte die Leistung der Kugeln erreicht werden, wobei sich jedoch ein Druckabfall zeigte, der sich sehr störend auswirkte. Es ist nun außerordentlich überraschend, daß Träger, die aus Strangabschnitten mit sternförmigem
10 Querschnitt - im folgenden "Sternstränge" genannt - bestehen, relativ zum Schüttgewicht (= Masse von 1 Liter geschüttetem Trägermaterial) und damit zur eingesetzten Palladiummenge eine etwa doppelt so hohe Leistung er-
15 bringen wie ein kugelförmiges Trägermaterial. Das Schütt- gewicht der Sternstränge ist nämlich nur etwa halb so groß wie das Schüttgewicht bei kugelförmigen Trägerteil- chen. Daraus folgt, daß (bei gleicher Palladiumkonzentra-
20 tion im einzelnen Trägerteilchen) in 1 Liter geschüttetem Sternstrang-Träger nur etwa die Hälfte der Palladiummenge vorhanden ist, wie in 1 Liter geschüttetem Kugel-Träger. Trotzdem ist die Raum-Zeit-Leistung (= Menge an Vinyl- acetat pro Liter geschüttetem Träger und pro Stunde) gleich. Es wird also die gleiche Raum-Zeit-Leistung mit der halben
25 Palladiummenge erreicht. Dies ist besonders deswegen überraschend, weil die äußere Oberfläche bei Sternsträngen kleiner ist als bei Kugeln (beides bezogen auf 1 l geschütteten Katalysator). Außerdem ist der Druckabfall bei Sternstrang-Trägern
30 sogar noch geringer als bei Kugel-Trägern, was eine Energieeinsparung bedeutet. Das Analoge gilt für gerippte Stränge ("Rippenstränge"). Die Stern- oder Rippenstränge können aus allen in der Literatur für diese Umsetzung als Trägermaterial bekannten Substanzen bestehen. Beispiels-
35 weise seien Kieselsäure, Kieselgel, Silikate (etwa solche des Aluminiums, Titans, Zirkons, Berylliums, Magnesiums, der seltenen Erden), gemischte Silikate (wie Tonminerale),

Feldspäte) sowie Aluminiumoxide, Spinelle, Titanoxid, Zirkonoxid, Kohlenstoff in seinen verschiedenen Formen (wie Aktivkohle, Koks und Graphit) und Siliciumcarbid genannt. Bevorzugt sind jedoch Kieselsäure, Kieselgel, 5 Spinelle, Aluminiumsilikate, Tonminerale, Aluminiumoxid. Besonders bevorzugt ist Kieselsäure. Die Abmessung der Stern- oder Rippenstränge wird vorzugsweise so gewählt, daß einerseits ein leichtes Einfüllen des Trägers in den Reaktor gewährleistet ist (d.h. Ausschluß extrem großer 10 Teilchen) und andererseits kein großer Druckabfall entsteht (d.h. Ausschluß extrem kleiner Teilchen). Im allgemeinen haben die Stränge Durchmesser von 3 - 15 mm, bevorzugt von 4 - 7 mm (bezogen auf den gedachten, die Stränge umschließenden Zylinder). Die Sterne haben mindestens 3 15 und im allgemeinen bis zu 15 Zacken, wobei 4 bis 6-zackige (oder -zählige) Sterne bevorzugt sind. Die Länge der Strangabschnitte ist vorzugsweise geringer als der innere Durchmesser des Reaktorrohrs (bzw. der Reaktorrohre), meist liegt sie zwischen 4 und 20 mm, kann jedoch auch größer 20 oder kleiner sein; bevorzugt werden Stränge zwischen 6 und 15 mm Länge. Die Tiefe der Einschnitte und damit der Durchmesser des Strangkernes sollte so gewählt werden, daß eine ausreichende mechanische Festigkeit gewährleistet ist. Im allgemeinen hat dieser Kern einen Durchmesser von 2 bis 25 4 mm, kann jedoch in besonderen Fällen wesentlich kleiner oder größer sein. Die Form der Sternzacken bzw. Rippen kann eckig oder gerundet sein. Die Figuren 1 bis 8 zeigen einige geeignete Formen:

30 Figur 1: 4-zähliger Sternstrang mit Rechteck-Zacken

Figur 2: 4-zähliger Sternstrang mit gerundeten Zacken

Figur 3: 4-zähliger Sternstrang mit Dreieck-Zacken

35

Figur 4: 5-zähliger Sternstrang mit Dreieck Zacken

Figur 5: 6-zähliger Sternstrang mit Dreieck-Zacken

Figur 6: 6-zähliger Sternstrang mit Zahnrad-Zacken
(ellipsoidisch)

5

Figur 7: 3-zähliger Sternstrang mit eckigen Zacken

Figur 8: gerippter Strang mit gerundeten Rippen

10 Bevorzugt sind jedoch Dreieck-Zacken (Figur 3, 4, 5).

Die Herstellung der Stern- oder Rippenstränge erfolgt in bekannter Weise durch Extrusion, Pressen in einer Form (Tablettenpresse mit entsprechender Matrix) oder Aus-
gießen von Hohlformen. Bevorzugt ist jedoch die Extrusion.

15 Die katalytisch aktiven Substanzen werden in üblicher Weise auf den Träger aufgebracht, beispielsweise durch Tränken des Trägers mit einer Lösung der aktiven Substanzen,
20 anschließende Trocknung und gegebenenfalls Reduktion. Je-
doch kann man die aktiven Substanzen auch beispielsweise durch Ausfällung auf dem Träger, durch Aufsprühen, Auf-
dampfen, Tauchen aufbringen.

25 Als Lösungsmittel für die katalytisch aktiven Substanzen sind vor allem unsubstituierte Carbonsäuren mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Essigsäure, Propionsäure, n- und iso-Buttersäure und die verschiedenen
30 Valeriansäuren geeignet. Wegen ihrer physikalischen Eigen-
schaften und auch aus wirtschaftlichen Gründen wird vor-
zugsweise Essigsäure als Lösungsmittel eingesetzt. Die
zusätzliche Verwendung eines inerten Lösungsmittels ist
dann zweckmäßig, wenn die Substanzen in der Carbonsäure
35 nicht ausreichend löslich sind. So lässt sich z.B. Palladium-
chlorid in einer wässrigen Essigsäure wesentlich besser
lösen als in Eisessig. Als zusätzliche Lösungsmittel kommen
diejenigen in Betracht, die inert und mit der Carbonsäure

mischbar sind. Genannt seien neben Wasser beispielsweise Ketone wie Aceton und Acetylaceton, ferner Äther wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, aber auch Kohlenwasserstoffe wie Benzol.

5

Als Verbindungen von Edelmetallen der 8. Nebengruppe kommen alle Salze und Komplexe in Betracht, die löslich (sowie gegebenenfalls reduzierbar) sind und im fertigen Katalysator keine deaktivierenden Stoffe wie Halogen oder Schwefel hinterlassen. Besonders geeignet sind die Carboxylate, vorzugsweise die Salze der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, etwa das Acetat, das Propionat oder das Butyrat. Weiter sind beispielsweise geeignet die Nitrate, Nitrite, Oxidhydrate, Oxalate, Acetylacetate, Acetoacetate. Aber auch Verbindungen wie die Sulfate und die Halogenide können verwendet werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Sulfatrest, z.B. durch Fällen mit Bariumacetat, oder das Halogen, z.B. durch Fällen mit Silbernitrat, vor der Tränkung entfernt wird, so daß das Sulfat- oder Halogenanion nicht auf den Träger gerät. Bevorzugt verwendet man Palladium in Form seiner eben genannten Verbindungen. Wegen seiner Löslichkeit und seiner Zugänglichkeit ist Palladiumacetat die besonders bevorzugte Palladiumverbindung.

25

Im allgemeinen liegt der Gehalt an Elementen der 8. Nebengruppe im Katalysator zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, wobei der Metallanteil auf die Gesamtmasse des Trägerkatalysators bezogen wird.

30

Neben Edelmetallen der 8. Nebengruppe und/oder ihren Verbindungen kann noch zusätzlich Gold und/oder eine seiner Verbindungen anwesend sein. Eine besonders geeignete Goldverbindung ist Bariumacetoaurat.

35

Im allgemeinen wird Gold bzw. eine seiner Verbindungen, falls es eingesetzt wird, in einem Anteil von 0,01 bis 4 Gew.-% zugegeben, wobei der Metallanteil auf die Gesamtmasse

des Trägerkatalysators bezogen wird.

Als Aktivatoren enthält der Katalysator Alkaliverbindungen und/oder Erdalkaliverbindungen und/oder Cadmiumverbindungen.

5 Geeignet sind beispielsweise Alkalicarboxylate und Erdalkalicarboxylate, wie etwa Kaliumacetat, Natriumacetat, Lithiumacetat, Natriumpropionat, Calciumisobutyrat, Magnesiumacetat; geeignet sind auch solche Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, die unter Reaktionsbedingungen in 10 die Carboxylate übergehen, wie etwa Hydroxide, Oxide, Carbonate. Als Verbindungen des Cadmiums kommen solche in Frage, die kein Halogen oder Schwefel enthalten, beispielsweise Carboxylat(bevorzugt), Oxid, Hydroxid, Carbonat, Citrat, Tartrat, Nitrat, Acetylacetonat, Benzoylacetonat, 15 Acetoacetat. Besonders geeignet ist Cadmiumacetat. Auch Gemische verschiedener Aktivatoren lassen sich einsetzen. Jeder einzelne Aktivator wird im allgemeinen in einem Anteil von 0,01 bis 4 Gew.-% zugegeben, wobei der Metallanteil des Aktivators auf die Gesamtmasse des Träger- 20 katalysators bezogen wird.

Bevorzugt sind folgende Katalysatoren:

Palladium/Alkali/Cadmium sowie Palladium/Gold/Alkali, 25 wobei Palladium bzw. Gold als Metalle oder Verbindungen im fertigen Katalysator vorliegen können und wobei als Alkalielement Kalium bevorzugt ist (in Form eines Carboxylats). Besonders bevorzugt sind die Katalysatoren Palladiumacetat/ 30 Kaliumacetat/Cadmiumacetat, sowie Palladiumacetat/Barium-acetoaurat/Kaliumacetat.

Die Tränkung des Katalysatorträgers mit der Lösung der aktiven Komponenten wird vorzugsweise so vorgenommen, 35 daß das Trägermaterial mit der Lösung überschichtet und die überschüssige Lösung dann abgegossen oder abfiltriert wird. Mit Rücksicht auf Lösungsverluste ist es vorteilhaft

nur die dem integralen Porenvolumen des Katalysatorträgers entsprechende Lösung einzusetzen und sorgfältig durchzumischen, damit alle Teilchen des Trägermaterials gleichmäßig benetzt werden. Diese Durchmischung läßt sich z.B. 5 durch Rühren erreichen. Es ist zweckmäßig, den Tränkungsvorgang und das Durchmischen gleichzeitig durchzuführen, beispielsweise in einer Drehtrommel oder einem Taumeltrockner, wobei sich die Trocknung sofort anschließen kann. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Menge und die Zusammensetzung der zum Tränken des Katalysatorträgers verwendeten 10 Lösung so zu bemessen, daß sie dem Porenvolumen des Trägermaterials entspricht und daß durch einmaliges Tränken die gewünschte Menge aktiver Stoffe aufgebracht wird.

15 Die Trocknung des mit der Lösung der aktiven Stoffe getränkten Katalysatorträgers wird vorzugsweise unter verminderterem Druck durchgeführt. Weiterhin empfiehlt es sich im allgemeinen, die Trocknung in einem Inertgasstrom, beispielsweise in einem Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom vorzunehmen. Der Lösungsmittel-Restgehalt beträgt vorzugsweise weniger als 8 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 6 20 Gew.-%.

Falls eine Reduktion der Edelmetallverbindungen (und ggf. 25 der Goldverbindungen) durchgeführt wird, so kann diese im Vakuum, bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck bis zu 10 bar ausgeführt werden. Dabei empfiehlt es sich, das Reduktionsmittel umso stärker mit einem Inertgas zu verdünnen, je höher der Druck ist. Die Reduktionstemperatur liegt 30 zwischen 40 und 260°C, vorzugsweise zwischen 70 und 200°C. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, für die Reduktion ein Inertgas-Reduktionsmittel-Gemisch zu verwenden, das 0,01 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Vol.-% Reduktionsmittel enthält. Als Inertgas können beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgase oder Paraffinkohlenwasserstoffe wie Methan, Äthan, Propan, Isobutan und Butan verwendet werden. Als Reduktionsmittel kommen beispielsweise 35

- 9 -

Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Äthylen, Propylen, Isobutylen, Butylen und andere Olefine in Frage. Die Menge des Reduktionsmittels richtet sich nach dem Oxydationsäquivalent des Edelmetalls der 8. Nebengruppe und gegebenenfalls des eingesetzten Goldes; das Reduktionsäquivalent soll mindestens das 1- bis 1,5-fache des Oxydationsäquivalents betragen, jedoch schaden größere Mengen Reduktionsmittel nicht. Beispielsweise soll auf 1 Mol Palladium mindestens 1 Mol Wasserstoff verwendet werden. Die Reduktion kann im Anschluß an die Trocknung in der gleichen Anlage vorgenommen werden.

Die Herstellung von Vinylacetat erfolgt im allgemeinen durch Leiten von Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100 bis 250°C, vorzugsweise 120 bis 220°C, und bei Drucken von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, über den fertigen Katalysator, wobei nicht-umgesetzte Komponenten im Kreise geführt werden können. Dabei ist es zweckmäßig, die Konzentrationsverhältnisse so zu wählen, daß das Reaktionsgemisch außerhalb der bekannten Explosionsgrenzen liegt. Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 8 Vol-% (bezogen auf das essigsäurefreie Gasgemisch). Unter Umständen ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders CO_2 eignet sich zur Verdünnung bei Kreisprozessen, da es in geringen Mengen während der Reaktion gebildet wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Vergleichsbeispiel 1 (kugelförmige Trägerteilchen)

5 5,0 l = 2550 g eines Kieselsäureträgers in Kugelform (6 mm Kugeldurchmesser) mit einer BET-Oberfläche von 120 m²/g, einem Schüttgewicht von 0,53 kg/l und einer äußereren Oberfläche von 0,81 m²/l (Definitionen s. Tabelle) wird

mit einer Lösung von

10 143 g Pd-acetat (47,3 % Pd)

117 g Cd-acetat

133 g K-acetat

in 1780 ml Eisessig getränkt und bei 60°C unter Stickstoff bei einem Druck von 270 mbar getrocknet.

15 15 Es werden 4,5 l Katalysator in ein Reaktionsrohr von 30 mm lichter Weite und einer Länge von 7 m gefüllt.

20 20 Man leitet bei einem Druck von 9 bar (Reaktoreingang) und einer Katalysator-Temperatur von 175 - 178°C einen Gasstrom von 20,25 Nm³/h über den Katalysator. Der Gasstrom besteht vor dem Reaktor aus 60,8 Vol.-% Ethylen, 15,5 Vol.-% Inertgasen (N₂ und CO₂), 17,4 Vol.-% Essigsäure und 6,3 Vol.-% Sauerstoff.

25 Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 2 (zylinderförmige Trägerteilchen)

30 30 Es werden 2200 g SiO₂-Zylinderstränge mit einem Durchmesser von 6 mm und einer mittleren Länge von 8 mm, einer BET-Oberfläche von 190 m²/g, einem Schüttgewicht von 0,44 kg/l und einer äußereren Oberfläche von 1,47 m²/l

mit einer Lösung von

35 124 g Pd-acetat

100 g Cd-acetat

115 g K-acetat

in 1600 ml Eisessig getränkt und (wie in Vergleichsbeispiel

- 11 -

1) getrocknet. Ansonsten verfährt man wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 3 (Träger in Tablettenform)

5

Es werden 2600 g SiO_2 -Tabletten mit zylindrischer Form (6 mm Durchmesser, 6 mm Höhe), einem Schüttgewicht von 0,5 kg/l, mit einer BET-Oberfläche von $148 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer äußeren Oberfläche von $0,49 \text{ m}^2/\text{l}$

10

mit einer Lösung von

144 g Pd-acetat

117 g Cd-acetat

133 g K-acetat

15 in 1780 Eisessig getränkt und (wie in Vergleichsbeispiel 1) getrocknet.

Ansonsten verfährt man wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

20 Vergleichsbeispiel 4 (Träger in Form von Raschigringen)

Es werden 2600 g Raschigringe (4 mm Außendurchmesser, 1,5 mm Innendurchmesser, 6 mm Höhe) aus SiO_2 mit einer BET-Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Schüttgewicht von 0,5 kg/l, einer äußeren Oberfläche von $0,98 \text{ m}^2/\text{l}$

25

mit einer Lösung von

144 g Pd-acetat

117 g Cd-acetat

30

133 g K-acetat

in 1025 ml Eisessig imprägniert und getrocknet (wie in Vergleichsbeispiel 1). Ansonsten verfährt man wie in Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Beispiel

Es werden 1377 g 5-zählige SiO_2 -Sternstränge mit einer
Zackentiefe von 1,7 mm, einem Durchmesser
5 von 6 mm (dies ist genau genommen der Durch-
messer des gedachten engsten Zylinders,
der die Sternstränge umschließt), einer
mittleren Länge von 8 mm, Schüttgewicht
0,27 kg/l, äußerer Oberfläche $0,74\text{m}^2/\text{l}$,
10 BET-Oberfläche $190\text{ m}^2/\text{g}$

mit einer Lösung von

78 g Pd-acetat

62 g Cd-acetat

73 g K-acetat

15 in 1583 ml Eisessig getränkt und getrocknet (wie in Ver-
gleichsbeispiel 1). Ansonsten verfährt man wie in Vergleichs-
beispiel 1. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Nach dem Trocknen enthalten alle 5 hergestellten Kataly-
20 satoren eine Dotierung von
2,3 % Pd^{++}
1,7 % Cd^{++}
1,9 % K^+
in Form der Acetate.

| | Vergleichsbeispiel 1 Kugeln | Vergleichsbeispiel 2 Zylinderstränge | Vergleichsbeispiel 3 Tabletten | Vergleichsbeispiel 4 Raschigringe | Beispiel Sternstränge |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 1. BET-Oberfläche | 120 m ² /g | 190 m ² /g | 148 m ² /g | 200 m ² /g | 190 m ² /g |
| 2. Äußere Oberfläche | 0,81 m ² /1 | 1,47 m ² /1 | 0,49 m ² /1 | 0,98 m ² /1 | 0,74 m ² /1 |
| 3. Schüttgewicht | 0,53 kg/1 | 0,44 kg/1 | 0,50 kg/1 | 0,50 kg/1 | 0,27 kg/1 |
| 4. Palladiumgehalt | 13,5 g/1 | 11,7 g/1 | 13,6 g/1 | 13,6 g/1 | 7,3 g/1 |
| 5. RZL | 1050 g/1·h | 1015 g/1·h | 1040 g/1·h | 872 g/1·h | 1067 g/1·h |
| 6. Spezifische Leistung | 77,8 g | 86,8 g | 76,5 g | 64,1 g | 146,2 g |
| 7. Staudruck | 0,31 bar/m | 0,36 bar/m | 0,49 bar/m | 0,26 bar/m | 0,23 bar/m |

1. Die "BET-Oberfläche" wird gemessen nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller und gibt die Gesamtoberfläche von 1 Gramm Trägermaterial an (d.h. die Summe aus äußerer Oberfläche und Oberfläche sämtlicher offener Poren).
2. Die "äußere Oberfläche" des Trägers ist die Oberfläche von 1 Liter geschüttetem Trägermaterial, wobei die Oberfläche der Poren nicht mitgerechnet wird. Dieser Wert wird berechnet aus der Zahl der Trägerteilchen in 1 Liter geschüttetem Trägermaterial und der geometrischen Oberfläche eines Trägerteilchens.
3. Das "Schüttgewicht" ist die Masse von 1 Liter geschüttetem Trägermaterial.
4. Der "Palladiumgehalt" ist die Menge an Palladium in 1 Liter geschüttetem Trägermaterial.
5. "RZL" ist die Raum-Zeit-Leistung, d.h. die Menge an Endprodukt pro Liter geschüttetem Trägermaterial und pro Stunde.
6. Die "spezifische Leistung" ist die Menge an Vinylacetat pro Gramm Palladium und pro Stunde.

Patentansprüche:

1. Katalysator für die Herstellung von Vinylacetat in der Gasphase aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen, der Edelmetalle der 8. Nebengruppe und/oder deren Verbindungen, sowie ggf. 5 zusätzlich Gold und/oder Goldverbindungen, sowie als Aktivatoren Alkaliverbindungen und/oder Erdalkaliverbindungen und/oder Cadmiumverbindungen auf einem Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus 10 Strangabschnitten mit sternförmigem Querschnitt oder aus gerippten Strängen besteht.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt der Strangabschnitte aus einem 4 bis 6-zackigen Stern besteht.
- 15 3. Katalysator nach Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Kieselsäure besteht.

0004079

1/1

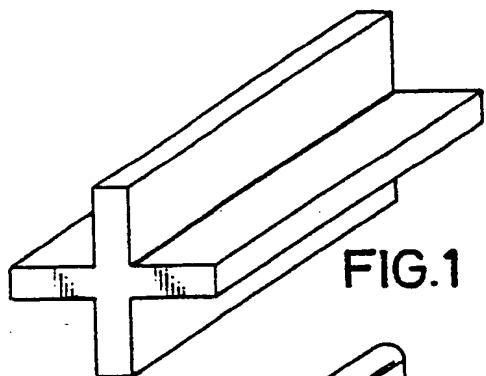


FIG.1

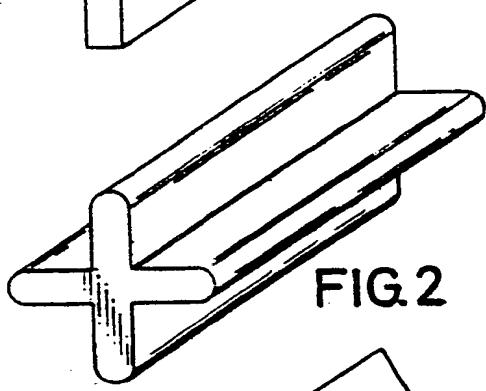


FIG.2

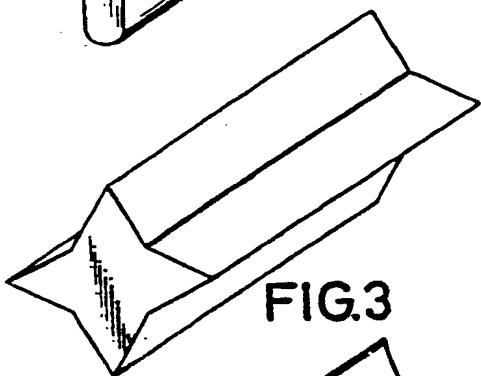


FIG.3

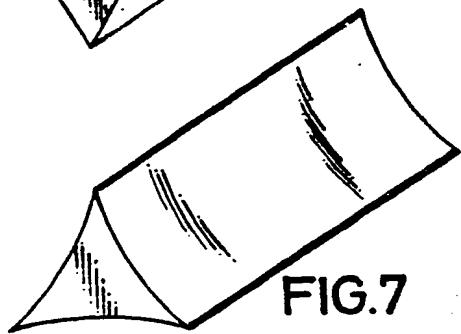


FIG.7

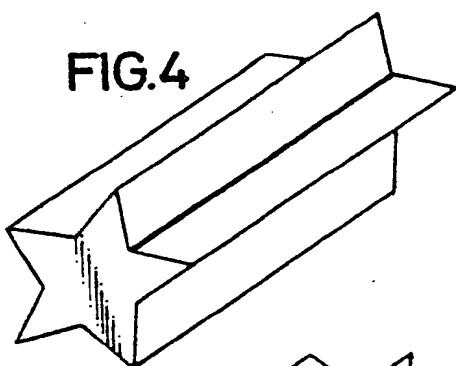


FIG.4

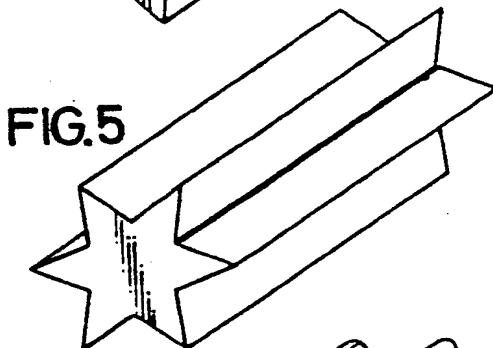


FIG.5

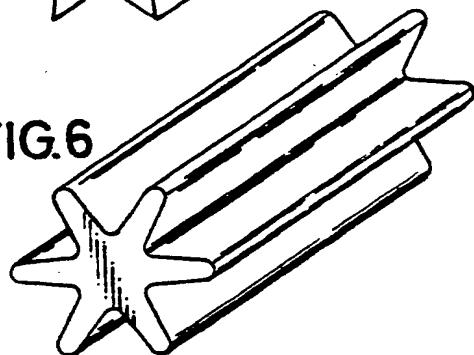


FIG.6

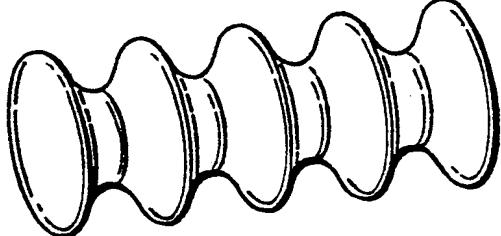


FIG.8